

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-272816  
(43)Date of publication of application : 05.10.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 2000-083148  
(22)Date of filing : 24.03.2000

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC  
(72)Inventor : HIROSE TOSHIYUKI  
NISHIJIMA SHIGETOSHI

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrostatic charge image developing toner excellent in fixing property, light transmitting property and resistance against toner spent with which a sharp high-quality image can be obtained and which can be used for various kinds of toner and particularly, which gives a significant effect when used for color toner.

**SOLUTION:** A specified cyclic olefin polymer is used as the binder resin for the electrostatic charge image developing toner.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

[Claim 1] An electrostatic charge image development toner consisting of at least a binder resin, and a coloring matter, characterized by that the binder resin is at least one cyclic olefin-base polymer selected from the group consisting of the following (A), (B), (C), and (D):

(A) polymers of vinyl alicyclic hydrocarbon-base compounds, or copolymers of the compounds with copolymerizable monomers, (B) polymers obtained by hydrogenating at least 30% of aromatic rings in polymers of vinyl aromatic hydrocarbon-base compounds, or copolymers obtained by hydrogenating at least 30% of aromatic rings in copolymers of the compounds and monomers copolymerizable therewith, and (C) polymers of monocyclic cyclomonoolefin-base compounds, or copolymers of the compounds and monomers copolymerizable therewith, and (D) hydrogenated polymers of monocyclic cyclo-conjugated diene-base compounds, or hydrogenated copolymers of the compounds and monomers copolymerizable therewith.

[Claim 2] The electrostatic charge image development toner as claimed in claim 1, characterized by that the cyclic olefin-base polymers each of them contains at least one functional group selected from carboxyl group, hydroxyl group, and amino group.

[0006]

[Embodiment of the Invention] In the following, the present invention will be described in more detail. An electrostatic charge image development toner according to the present invention is a toner consisting of at least a binder resin, and a coloring matter. The toner contains specified cyclic

olefin-base polymers as the binder resin. An example of such polymers includes at least one cyclic olefin-base polymer selected from the group consisting of the following (A), (B), (C), and (D):

(A) polymers of vinyl alicyclic hydrocarbon-base compounds, or copolymers of the compounds with copolymerizable monomers, (B) polymers obtained by hydrogenating at least 30% of aromatic rings in polymers of vinyl aromatic hydrocarbon-base compounds, or copolymers obtained by hydrogenating at least 30% of aromatic rings in copolymers of the compounds and monomers copolymerizable therewith, and (C) polymers of monocyclic cyclomonoolefin-base compounds, or copolymers of the compounds and monomers copolymerizable therewith, and (D) hydrogenated polymers of monocyclic cyclo-conjugated diene-base compounds, or hydrogenated copolymers of the compounds and monomers copolymerizable therewith.

[0007] Vinyl alicyclic hydrocarbon-base (co)polymers (A):

Vinyl alicyclic hydrocarbon-base compounds being monomers of the vinyl alicyclic hydrocarbon-base (co)polymers (A) means compounds each having a structure wherein a monocyclic cycloalkyl group, an alkyl-substituted cycloalkyl group, cycloalkenyl group or an alkyl-substituted cycloalkenyl group is combined with a vinyl group or  $\alpha$ -alkyl-substituted vinyl group.

[0008] An example of such compounds as described above includes vinylcyclobutane, vinylcyclopentane, vinylcyclohexane, vinylcycloheptane, vinylcyclooctane, compounds obtained by substituting an alkyl group such as methyl, ethyl, and propyl for a vinyl group at  $\alpha$ -position of these

compounds and the like compounds. Furthermore, an example of the compounds as described above includes also vinylcyclohexene derivatives such as 4-vinylcyclohexene, 4-isopropenylhexene, 1-methyl-4-vinylcyclohexene, 1-methyl-4-isopropenylcyclohexene, and 2-methyl-4-isopropenylhexene.

[0009] The above-described compounds may be polymerized alone, or may be copolymerized in a combination of two or more of the compounds. Moreover, other monomers copolymerizable with the above-described compounds may be copolymerized in a combination of them so far as it does not depart from the subject matter of the present invention.

[0010] An example of the other monomers copolymerizable with vinyl alicyclic hydrocarbon-base compounds includes  $\alpha$ -olefins having three or more carbon atoms such as propylene, and butene; conjugated dienes such as butadiene, and isoprene; non-conjugated dienes such as ethylidene norbornene; acrylonitrile; acrylic acid; methacrylic acid; maleic anhydride; acrylic esters, methacrylic esters, maleimide; vinyl acetate; vinyl chloride and the like. Among others, preferable is to use an  $\alpha$ -olefin, and particularly it is preferred to combine the  $\alpha$ -olefin with a monomer such as propylene, and butene, since it results in flexibility and impact resistance. It is desirable to use other monomers copolymerizable with such vinyl alicyclic hydrocarbon-base compounds in a ratio of 0 to 95 mol%, and more preferable is 0 to 90 mol% with respect to a total amount of the monomer.

[0011] A polymerization method for obtaining vinyl alicyclic hydrocarbon-base (co)polymers (A) is not specifically limited, but

well-known methods of polymerization such as radical polymerization, coordination anionic polymerization (Ziegler polymerization) cationic polymerization, and anionic polymerization are applicable.

[0012] Vinyl aromatic hydrocarbon-base (co)polymer (B)

Vinyl aromatic hydrocarbon-base compounds as monomers of the vinyl aromatic hydrocarbon-base (co)polymers (B) are compounds wherein an aromatic hydrocarbon substituent is combined with vinyl group or  $\alpha$ -alkyl-substituted vinyl group.

[0013] An example of such compounds as described above includes styrene,  $\alpha$ -methylstyrene,  $\alpha$ -ethylstyrene,  $\alpha$ -propylstyrene,  $\alpha$ -isopropylstyrene,  $\alpha$ -t-butylstyrene; 2-methylstyrene, 3-methylstyrene, 4-methylstyrene, 2,4-diisopropylstyrene, 2,4-dimethylstyrene, 4-t-butylstyrene, 5-t-butyl-2-methylstyrene, monochlorostyrene, dichlorostyrene, monofluorostyrene, 4-phenylstyrene, vinylnaphthalene, vinylanthracene and the like.

[0014] The above-described compounds may be polymerized alone, or copolymerized in a combination of two or more of them. Moreover, other monomers copolymerizable with the above-described compounds may be copolymerized in a combination of them so far as it does not depart from the subject matter of the present invention.

[0015] An example of the other monomers copolymerizable with vinyl alicyclic hydrocarbon-base compounds includes  $\alpha$ -olefins having three or more carbon atoms such as propylene, and butene; conjugated dienes such as butadiene, and isoprene; non-conjugated dienes such as ethylidene norbornene; acrylonitrile; acrylic acid; methacrylic acid; maleic anhydride;

acrylic esters, methacrylic esters, maleimide; vinyl acetate; vinyl chloride and the like. Among others, preferable is to use an  $\alpha$ -olefin, and particularly it is preferred to combine the  $\alpha$ -olefin with a monomer such as propylene, and butene, since it results in flexibility and impact resistance.

[0017] It is desirable to use other monomers copolymerizable with such vinyl alicyclic hydrocarbon-base compounds in a ratio of 0 to 95 mol%, and more preferable is 0 to 90 mol% with respect to a total amount of the monomer. As its polymerization method, the same methods as that of the above-described polymers (A) are applicable.

[0017] When an aromatic ring(s) is (are) hydrogenated in the polymers thus obtained in accordance with a well-known method to obtain a desirable vinyl aromatic hydrocarbon-base (co)polymers (B). Conventional well-known methods are applicable as a manner for hydrogenation. An example of them includes those described, for example, in Japanese Patent Laid-open Application No. Hei 7-247321, US Patent No. 5,612,422 and the like. A ratio of hydrogenation of aromatic rings in a polymer (measured by NMR) is 30% or more, preferably 60% or more, and more preferable is 90% or more.

[0018] Monocyclic cyclomonoolefin-base (co)polymers (C)

Monocyclic cyclomonoolefin-base compounds being monomers of the monocyclic cyclomonoolefin-base polymers (C) mean a monocyclic cyclomonoolefin which may contain a substituent, and an example thereof includes cyclobutene, cyclopentene, cyclohexene, cyclooctene and the like.

[0019] The above-described compounds may be polymerized alone, or copolymerized in a combination of two or more of them. Moreover, other

monomers copolymerizable with the above-described compounds may be copolymerized in a combination of them so far as it does not depart from the subject matter of the present invention.

[0020] An example of the other monomers copolymerizable with monocyclic cyclomonoolefin-base compounds includes ethylene, propylene, and butene; conjugated dienes such as butadiene, and isoprene; non-conjugated dienes such as ethylidene norbornene; acrylonitrile; acrylic acid; methacrylic acid; maleic anhydride; acrylic esters, methacrylic esters, maleimide; vinyl acetate; vinyl chloride and the like. It is desirable to use other monomers copolymerizable with such monocyclic cyclomonoolefin-base compounds in a ratio of 0 to 95 mol%, and more preferable is 0 to 90 mol% with respect to a total amount of the monomer.

[0021] A polymerization method for obtaining the monocyclic cyclomonoolefin-base (co)polymers (C) is not specifically limited, but a well-known method of addition polymerization for monomers containing cyclic monoolefin-base compounds can be used.

[0022] Monocyclic cyclo-conjugated diene-base (co)polymers (D)  
Monocyclic cyclo-conjugated diene-base compounds as monomers for the monocyclic cyclo-conjugated diene-base (co)polymers (D) are monocyclic cyclo-conjugated dienes each of which may contain a substituent, and an example of them includes cyclopentadiene, cyclohexadiene, cycloheptadiene, cyclooctadiene and the like.

[0023] The above-described compounds may be polymerized alone, or copolymerized in a combination of two or more of them. Moreover, other monomers copolymerizable with the above-described compounds may be

copolymerized in a combination of them so far as it does not depart from the subject matter of the present invention.

[0024] An example of the other monomers copolymerizable with monocyclic cyclo-conjugated diene-base compounds includes ethylene, propylene, and butene; conjugated dienes such as butadiene, and isoprene; non-conjugated dienes such as ethylidene norbornene; acrylonitrile; acrylic acid; methacrylic acid; maleic anhydride; acrylic esters, methacrylic esters, maleimide; vinyl acetate; vinyl chloride and the like. It is desirable to use other monomers copolymerizable with such monocyclic cyclo-conjugated diene-base compounds in a ratio of 0 to 95 mol%, and more preferable is 0 to 90 mol% with respect to a total amount of the monomer.

[0025] A polymerization method is not specifically limited, but a well-known method of addition polymerization for monomers containing cyclic conjugated diene-base compounds can be used.

[0026] When the polymers thus obtained are subjected to hydrogenation in accordance with a well-known method, desirable monocyclic cyclo-conjugated diene-base (co)polymers (D) can be obtained.

Specifically, for example, polycyclohexadiene and hydrogenated products thereof may be obtained in accordance with a method disclosed in Japanese Patent Laid-open No. Hei 11-106571. It is desirable that a ratio of hydrogenation (measured by NMR) of double bonds in hydrocarbon rings contained in a (co)polymer is 30% or more, preferably 60% or more, and more preferably 90% or more.

[0027] A weight-average molecular weight ( $M_w$ ) of the above-described cyclic olefin-base polymers (A) to (D) used in the present invention



measured by gel permeation chromatography (GPC) is 5,000 to 1,000,000, preferably 10,000 to 500,000, and more preferably 15,000 to 300,000 in polystyrene molecular weight conversion; a molecular weight distribution ( $M_w/M_n$ ; wherein  $M_n$  is a number-average molecular weight measured by GPC.) is 5.0 or less, preferably 3.0 or less, and more preferably 2.0 or less; and a glass transition temperature ( $T_g$ : measured by DSC) is within a range of from 50 to 200°C, preferably from 60 to 180°C, and more preferably from 70 to 150°C.

[0030] To the cyclic olefin-base polymers (A) to (D) used in the present invention, other resins, and additives may be incorporated where necessary so far as the objects of the present invention are not damaged. Examples of such resins and additives as described above include rubber components, other resin components, petroleum resins, waxes, heat stabilizers, weathering agents, light stabilizers, antistatic agents, slip agents, anti-blocking agents, anti-fogging agents, nucleating agents, lubricants; dyes, pigments, natural oils, synthetic oils, and waxes each absorbing only light having a specific wavelength; or fillers having transmittive property.

[0031] In the case when a cyclic olefin-base polymer according to the present invention is used as a binder resin, although a cyclic olefin-base polymer selected from the above-described polymers (A) to (D) may be used alone, it is more preferred that a polymer having a low molecular weight is blended with another polymer having a high molecular weight. An example of such low molecular weight polymer includes the one a weight-average molecular weight of which is within a range of from 1000

to 30,000, and preferably from 4,000 to 20,000; and an intrinsic viscosity  $[\eta]$  measured in decalin at 135°C is lower than 0.25 dl/g, while a high molecular weight polymer a weight-average molecular weight of which is within a range of 30,000 or more, and preferably from 30,000 to 500,000, and an intrinsic viscosity  $[\eta]$  is 0.25 dl/g or more.

[0032] The above-described high molecular weight polymer gives viscosity to a toner, whereby effects for preventing offset, and adhesiveness with respect to a copy base material such as a paper, and a film are elevated. On one hand, a low molecular weight polymer elevates melt fluidity of a toner, so that it satisfies toner characteristics requiring instant melting and coagulating behavior. However, it is to be noted that when an amount of the high molecular weight polymer used is 50% or more, homogeneous kneadability decreases extremely, whereby toner performance is adversely affected. In other words, a picture image of high-quality, i.e. exhibiting high fixation strength, being excellent in thermal responsibility, and being clear cannot be obtained.

[0038] Furthermore, heretofore well-known materials such as nigrosine dyes, fatty acid-modified nigrosine dyes, metal-containing nigrosine dyes, metal-containing fatty acid-modified nigrosine dyes, chromium complexes of 3,5-di-tert-butylsalicylic acid, quaternary ammonium salts, triphenylmethane dyes, and azochromium complexes may be used as a charge control agent.

[0043]

[Examples] In the following, the present invention will be more specifically described in conjunction with examples. However, it is to be noted that the present invention is not limited by these examples.

<Reference Example 1> A stainless autoclave having 5 liter internal volume was charged with 240 g of polystyrene having 15,200 number-average molecular weight (Mn), 18,000 weight-average molecular weight (Mw), and 1.18 Mw/Mn; 1000 g of cyclohexane; and 36 g of a hydrogenation catalyst (a silica/alumina carrier carried 40% with nickel, manufactured by Nippon Chemical Industries Co.), and the air inside the autoclave was replaced by nitrogen. Thereafter, hydrogenation reaction was carried out while agitating the contents at a rate of 1000 rpm at 230°C under 45 Kg/cm<sup>2</sup> hydrogen pressure for 8 hours. After completing the hydrogenation reaction, reaction liquor was filtered with Celite, 4000 g of cyclohexane were added thereto, and then, the resulting mixture was added to a large excess of methanol to separate out a polymer. Physical properties of the resulting polymer were as follows. Mn: 4,200, Mw: 7,800, Mw/Mn: 1.85, a ratio of hydrogenation: 100%, Tg: 138°C, and density: 0.95 g/cm<sup>3</sup>. Then, % of liquid paraffin was kneaded into the resin thus obtained to adjust the glass transition point to 80°C.

[0044] <Reference Example 2> A stainless autoclave having 5 liter internal volume was charged with 240 g of polystyrene having 110,000 number-average molecular weight (Mn), 130,000 weight-average molecular weight (Mw), and 1.18 Mw/Mn; 1000 g of cyclohexane; and 36 g of a hydrogenation catalyst (a silica/alumina carrier carried 40% with

nickel, manufactured by Nippon Chemical Industries Co.), and the air inside the autoclave was replaced by nitrogen. Thereafter, hydrogenation reaction was carried out while agitating the contents at a rate of 1000 rpm at 230°C under 45 Kg/cm<sup>2</sup> hydrogen pressure for 8 hours. After completing the hydrogenation reaction, reaction liquor was filtered with Celite, 4000 g of cyclohexane were added thereto, and then, the resulting mixture was added to a large excess of methanol to separate out a polymer. Physical properties of the resulting polymer were as follows. Mn: 43,000, Mw: 87,000, Mw/Mn: 1.85, a ratio of hydrogenation: 100%, Tg: 140°C, and density: 0.95 g/cm<sup>3</sup>. Then, liquid paraffin was kneaded into the resin thus obtained to adjust the glass transition point to 83°C.

[0050] <Example 1> Five (5)% by weight of a charge control agent, 2.5% by weight of polyethylene wax (Mw: 4600, Mn: 1000, Tm: 75°C), 0.5% by weight of hydrophobic silica, 5% by weight of a magenta pigment, and 87% by weight of the resin of the Reference Example 1 as a binder resin were blended, the blended product was melt-kneaded with a twin roll at 130°C, then, cooled and coagulated, and coarsely pulverized. Thereafter, the pulverized material was finely divided and classified by a jet mill, then the resulting powder was adjusted to obtain about 10 µm average particle diameter thereby to prepare a toner. The prepared toner was applied to a commercially available electrophotographic copying machine, and performance testing was made. The results obtained are shown collectively in Table 1.

[0051] <Example 2> Five (5)% by weight of a charge control agent, 2.5%

by weight of polyethylene wax (Mw: 4600, Mn: 1000, Tm: 75°C), 0.5% by weight of hydrophobic silica, 5% by weight of a magenta pigment, and a binder resin obtained by admixing 57% by weight of the resin of the Reference Example 1 with 30% by weight of the resin of the Reference Example 2 were blended, the blended product was melt-kneaded with a twin roll at 130°C, then, cooled and coagulated, and coarsely pulverized. Thereafter, the pulverized material was finely divided and classified by a jet mill, then the resulting powder was adjusted to obtain about 10  $\mu$ m average particle diameter thereby to prepare a toner. The prepared toner was applied to a commercially available electrophotographic copying machine, and performance testing was made. The results obtained are shown collectively in Table 1.

[0052] <Example 3> Forty (40)% by weight of a magnetic powder, 5% by weight of a charge control agent, 2.5% by weight of polyethylene wax (Mw: 4600, Mn: 1000, Tm: 75°C), 0.5% by weight of hydrophobic silica, 2.0% by weight of calcium carbonate, and 50% by weight of the resin of the Reference Example 1 as a binder resin were blended, the blended product was melt-kneaded with a twin roll at 150°C, then, cooled and coagulated, and coarsely pulverized. Thereafter, the pulverized material was finely divided and classified by a jet mill, then the resulting powder was adjusted to obtain about 10  $\mu$ m average particle diameter thereby to prepare a toner. The prepared toner was applied to a commercially available electrophotographic copying machine, and performance testing was made. The results obtained are shown collectively in Table 1.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-272816  
(P2001-272816A)

(43) 公開日 平成13年10月5日 (2001.10.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 2 1 2 H 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-83148 (P2000-83148)

(22) 出願日 平成12年3月24日 (2000.3.24)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 広瀬 敏行

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72) 発明者 西島 茂俊

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(74) 代理人 100075524

弁理士 中嶋 重光 (外1名)

Fターム (参考) 2H005 AA01 AA21 CA02 CA03 CA13

CA15 DA04 DA10

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 定着性、光透過性、耐トナースペント性に優れ、鮮明な高品質の画像を得ることができ、しかも各種トナーに適用できる上に、特にカラートナーに使用したときに大きな効果を発揮し得る静電荷像現像用トナーを提供する

【解決手段】 結着樹脂として特定の環状オレフィン系重合体を使用する静電荷像現像用トナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも結着樹脂および着色剤からなる静電荷像現像用トナーにおいて、該結着樹脂が下記

(A)、(B)、(C)および(D)より選ばれる少なくとも1種の環状オレフィン系重合体からなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

(A) ビニル脂環族炭化水素系化合物の重合体、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体、(B) ビニル芳香族炭化水素系化合物の重合体の芳香環を少なくとも30%水素添加してなる重合体、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体の芳香環を少なくとも30%水素添加してなる共重合体、(C) 単環環状モノオレフィン系化合物の重合体、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体、および(D) 単環環状共役ジエン系化合物の重合体の水素添加物、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体の水素添加物。

【請求項2】前記環状オレフィン系重合体が、カルボキシル基、水酸基及びアミノ基から選ばれた少なくとも一種の官能基を有するものであることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、静電荷像現像用トナーに関する。さらに詳しくは、環状オレフィン系重合体を用いるトナーに関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】静電荷像現像式複写機及びプリンターに関し、オフィスオートメーション化の広がりを背景に、高品位な、即ち鮮明且つ光透過性、オフセット性、定着性の良い複写画像の要請が益々高まりつつある。このような複写機及びプリンターにおいては、潜像担持体上の静電荷像にトナーを供給して顕像を得た後、そのトナー像を普通紙若しくはOHP用フィルム等に転写し、これを定着させている。現在、結着樹脂としてスチレン・アクリル樹脂、ポリエステル樹脂が多く用いられているが、前者の場合トナーの光透過性、鮮明性が十分に得られず、それに伴って高品位な画像を得にくい状況にあり、後者において光透過性は得られるが樹脂が黄味を帯びているため鮮明性に欠点がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記問題点に鑑み、静電荷像現像式複写機及びプリンターの複写画像のより高品位な、即ち定着性、離型性、光透過性、鮮明性に優れた乾式二成分系、乾式非磁性一成分系、乾式磁性一成分系及び液体トナー現像剤におけるトナーを提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも結着樹脂および着色剤からなり、結着樹脂が下記(A)、(B)、(C)および(D)より選ばれる少なくとも1

種の環状オレフィン系重合体からなる静電荷像現像用トナーを提供する。

(A) ビニル脂環族炭化水素系化合物の重合体、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体、(B) ビニル芳香族炭化水素系化合物の重合体の芳香環を少なくとも30%水素添加してなる重合体、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体の芳香環を少なくとも30%水素添加してなる共重合体、(C) 単環環状モノオレフィン系化合物の重合体、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体、および(D) 単環環状共役ジエン系化合物の重合体の水素添加物、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体の水素添加物。

【0005】前記環状オレフィン系重合体が、カルボキシル基、水酸基及びアミノ基から選ばれた少なくとも一種の官能基を有するものである静電荷像現像用トナーは、本発明の好ましい態様である。

## 【0006】

【発明実施の具体的な形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂および着色剤からなる静電荷像現像用トナーであって、結着樹脂として特定の環状オレフィン系重合体を含む。このような重合体としては、下記(A)、(B)、(C)および(D)より選択される少なくとも1種の環状オレフィン系重合体が挙げられる。

(A) ビニル脂環族炭化水素系化合物の重合体、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体、(B) ビニル芳香族炭化水素系化合物の重合体の芳香環を少なくとも30%水素添加してなる重合体、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体の芳香環を少なくとも30%水素添加してなる共重合体、(C) 単環環状モノオレフィン系化合物の重合体、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体、および(D) 単環環状共役ジエン系化合物の重合体の水素添加物、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体の水素添加物。

【0007】ビニル脂環族炭化水素系(共)重合体(A) ビニル脂環族炭化水素系(共)重合体(A)の単量体であるビニル脂環族炭化水素系化合物とは、ビニル基または $\alpha$ -アルキル置換ビニル基に、単環のシクロアルキル基、アルキル置換シクロアルキル基、シクロアルケニル基、またはアルキル置換シクロアルケニル基が結合した構造を有する化合物である。

【0008】このような化合物としては、ビニルシクロブタン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘプタン、ビニルシクロオクタン、およびこれらの化合物のビニル基の $\alpha$ 位が、メチル、エチル、プロピルなどのアルキル基で置換された化合物などが例示できる。また、4-ビニルシクロヘキセン、4-イソプロペニルヘキセン、1-メチル-4-ビニルシクロヘキセン、1-メチル-4-イソプロペニルシクロヘキセン、2-メチル-4-ビニルシクロヘキセン、2-メチル-4-イソプロペ

ニルヘキセンなどのビニルシクロヘキセン誘導体も例示できる。

【0009】上記の化合物は、単独で重合することもできるし、2種以上を組み合わせ共重合することも可能である。また、上記の化合物と共重合可能な他の単量体を本発明の趣旨を損なわない範囲で組み合わせ共重合することもできる。

【0010】ビニル脂環族炭化水素系化合物と共重合可能な他の単量体としては、プロピレン、ブテンのような炭素数が3以上の $\alpha$ -オレフィン、ブタジエン、イソブレンのような共役ジエン、エチリデンノルボルネンのような非共役ジエン、アクリロニトリル、アクリル酸、メタアクリル酸、無水マレイン酸、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、マレイミド、酢酸ビニル、塩化ビニル等が例示できる。なかでも $\alpha$ -オレフィンを用いるのが好ましく、特にプロピレン、ブテンのような単量体と組み合わせると柔軟性や耐衝撃性を付与できるので好ましい。このようなビニル脂環族炭化水素系化合物と共重合可能な他の単量体は、単量体総量に対して0~95モル%、より好ましくは0~90モル%となる割合で用いられるのが望ましい。

【0011】ビニル脂環族炭化水素系(共)重合体(A)を得るための重合方法に特に制限はなく、公知のラジカル重合、配位アニオン重合(チーグラー重合)、カチオン重合、アニオン重合などの重合方法が適用できる。

【0012】ビニル芳香族炭化水素系(共)重合体(B) ビニル芳香族炭化水素系(共)重合体(B)の単量体としてのビニル芳香族炭化水素系化合物とは、ビニル基または $\alpha$ -アルキル置換ビニル基に、芳香族炭化水素置換基が結合した化合物である。

【0013】このような化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン、 $\alpha$ -プロピルスチレン、 $\alpha$ -イソプロピルスチレン、 $\alpha$ -*n*-ブチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、4-*n*-ブチルスチレン、5-*n*-ブチル-2-メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノフロオロスチレン、4-フェニルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等を例示することができる。

【0014】上記の化合物は、単独で重合することもできるし、2種以上を組み合わせ共重合することも可能である。また、上記の化合物と共重合可能な他の単量体を本発明の趣旨を損なわない範囲で組み合わせ共重合することもできる。

【0015】ビニル脂環族炭化水素系化合物と共重合可能な他の単量体としては、プロピレン、ブテンの様な炭素数が3以上の $\alpha$ -オレフィン、ブタジエン、イソブレンのような共役ジエン、エチリデンノルボルネンのような非共役ジエン、アクリロニトリル、アクリル酸、メタ

アクリル酸、無水マレイン酸、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、マレイミド、酢酸ビニル、塩化ビニル等が例示できる。なかでも $\alpha$ -オレフィンを用いるのが好ましく、特にプロピレン、ブテンのような単量体と組み合わせると柔軟性や耐衝撃性を付与できるので好ましい。

【0016】このようなビニル脂環族炭化水素系化合物と共重合可能な他の単量体は、単量体総量に対して0~95モル%、より好ましくは0~90モル%となる割合で用いられるのが望ましい。重合方法は、前記(A)の重合法と同様の方法が適用できる。

【0017】このようにして得られた重合体は、公知の方法で芳香環を水素添加することにより所望のビニル芳香族炭化水素系(共)重合体(B)を得ることができる。水素添加の方法は、従来公知の方法が適用でき、例えば、特開平7-247321号公報、米国特許5,612,422号公報等に記載されている方法などを例示できる。重合体中の芳香環の水素添加率(NMRにより測定)は、30%以上、好ましくは60%以上、より好ましくは90%以上である。

【0018】単環環状モノオレフィン系(共)重合体(C) 単環環状モノオレフィン系(共)重合体(C)の単量体である単環環状モノオレフィン系化合物とは、置換基を有していてもよい単環の環状モノオレフィンであって、例えばシクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテンなどを挙げることができる。

【0019】上記の化合物は、単独で重合することもできるし、2種以上を組み合わせ共重合することも可能である。また、上記の化合物と共重合可能な他の単量体を本発明の趣旨を損なわない範囲で組み合わせ共重合することもできる。

【0020】単環環状モノオレフィン系化合物と共重合可能な他の単量体としては、エチレン、プロピレン、ブテン；ブタジエン、イソブレンのような共役ジエン；エチリデンノルボルネンのような非共役ジエン；アクリロニトリル、アクリル酸、メタアクリル酸、無水マレイン酸、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、マレイミド、酢酸ビニル、塩化ビニル等が例示できる。このような、単環環状モノオレフィン系化合物と共重合可能な他の単量体は、単量体総量に対して0~95モル%、より好ましくは0~90モル%となる割合で用いられるのが望ましい。

【0021】単環環状モノオレフィン系(共)重合体(C)を得るための重合方法は、特に制限はなく、環状モノオレフィン系化合物を含む単量体を付加重合する公知の方法が採用できる。

【0022】単環環状共役ジエン系(共)重合体(D) 単環環状共役ジエン系(共)重合体(D)の単量体としての単環環状共役ジエン系化合物は、置換基を有していてもよい単環環状共役ジエンであって、例えばシクロペンタ



ジエン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエンなどを挙げることができる。

【0023】上記の化合物は、単独で重合することもできるし、2種以上を組み合わせて共重合することも可能である。また、上記の化合物と共重合可能な他の単量体を本発明の趣旨を損なわない範囲で組み合わせ共重合することもできる。

【0024】単環環状共役ジエン系化合物と共重合可能な他の単量体としては、エチレン、プロピレン、ブテン；ブタジエン、イソブレンのような共役ジエン；エチリデンノルボルネンのような非共役ジエン；アクリロニトリル、アクリル酸、メタアクリル酸、無水マレイン酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイミド、酢酸ビニル、塩化ビニル等が例示できる。このような、単環環状共役ジエン系化合物と共重合可能な他の単量体は、単量体総量に対して0～95モル%、より好ましくは0～90モル%となる割合で用いられるのが望ましい。

【0025】重合方法には特に制限はなく、環状共役ジエン系化合物を含む単量体を付加重合する公知の方法が採用できる。

【0026】このようにして得られた重合体は、公知の方法で水素添加することにより所望の単環環状共役ジエン系(共)重合体(D)を得ることができる。具体的には、例えばポリシクロヘキサジエンとそれからなる水素添加物は、特開平11-106571号公報に開示されている方法を用いて得ることができる。(共)重合体に含まれる炭化水素環中の二重結合の水素添加率(NMRにより測定)は、30%以上、好ましくは60%以上、より好ましくは90%以上であることが望ましい。

【0027】本発明に用いられる、前記環状オレフィン系重合体(A)～(D)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した重量平均分子量(Mw)は、ポリスチレン分子量換算で5,000～1,000,000、好ましくは10,000～500,000、より好ましくは15,000～300,000であり、分子量分布(Mw/Mn；MnはGPCにより測定した数平均分子量)は、5.0以下、好ましくは3.0以下、より好ましくは2.0以下である。ガラス転移温度(Tg；DSCにより測定)は50～200℃、好ましくは60～180℃、より好ましくは70～150℃の範囲にある。

【0028】本発明に用いられる、前記環状オレフィン系重合体(A)～(D)の135℃、デカリン中で測定した極限粘度[η]は、0.01～20dl/gであることが好ましく、より好ましくは0.03～10dl/g、さらに好ましくは0.05～5dl/gである。

【0029】なお、ガラス転移温度は、可塑剤を添加することによって調節することができる。前記重合体のガラス転移温度を調整する目的で添加する可塑剤として

は、該重合体に添加してガラス転移温度を下げ得る化合物が制限なく全て使用できる。このような化合物としては、流動パラフィン、スピンドル油、ナフテン系油などのプロセスオイル、スクアラン、リモネンのようなテルペン系化合物、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ミリスチル酸、エルカ酸等の高級脂肪酸、前記高級脂肪酸とメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の1価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、2-ブテン-1、4-ジオール等の2価、グリセリン等の3価アルコール、ペンタエリスリトール、ソルビトールのような多価アルコールとのエステル、前記高級脂肪酸とアミンまたはヒドロキシアミンとにより形成されるアミドを例示することができる。

【0030】本発明で用いる環状オレフィン系重合体(A)～(D)には、必要に応じ、本発明の目的を損なわない範囲内で、他の樹脂、添加剤を配合することができる。このような樹脂、添加剤としては、ゴム成分、他の樹脂成分、石油樹脂、ワックス、耐熱安定剤、耐候安定剤、耐光安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、核剤、滑剤、特定波長の光だけを吸収する染料、顔料、天然油、合成油、ワックスまたは透光性の充填剤などがあげられる。

【0031】本発明の環状オレフィン系重合体を結着樹脂として用いる場合、前記の(A)～(D)より選ばれる環状オレフィン系重合体を単独で用いても良いが、分子量の低い重合体と分子量の高い重合体を混合して用いることがより好ましい。このような分子量の低い重合体としては、重量平均分子量が1000から30,000好ましくは4000から20,000の範囲にあり、135℃、デカリン中で測定した極限粘度[η]は0.25dl/g未満であり、分子量の高い重合体の重量平均分子量は、30,000以上、好ましくは30,000から500,000の範囲にあり、極限粘度[η]が0.25dl/g以上である。

【0032】上記の高分子量の重合体は、トナーに粘性を付与し、それによりオフセット防止効果、紙やフィルム等被複写基材への接着性を向上させる。それに対して低分子量の重合体は、トナーの熔融流動性を向上させて、瞬時に熔融、凝固挙動を必要とするトナー特性を満足させる。ただ、該高分子量重合体の使用量は、50%以上になると均一混練性が極度に低下してトナー性能に支障をきたす。つまり、高品位、即ち定着強度の高く、熱応答性に優れた鮮明な画像が得られなくなる。

【0033】前記環状オレフィン系重合体(A)～(D)は、分子量分布が比較的狭いためにトナーとしての必要性能であるヒートレスボンズ性が速く、定着強度の高いトナーが製造できる。又、透明性が優れているのでポリエステル樹脂同様、カラートナーにも使用可能である。また、当該重合体はDSC法による測定では融解

熱が非常に小さく、定着のためのエネルギー消費量が大幅に節減されることも期待できる。

【0034】本発明においては、前記の特性を満足する環状オレフィン系重合体(A)～(D)と他の樹脂を混合して結着樹脂として用いたトナーも、高品位、即ち定着強度に優れ、鮮明な画像を実現する。この場合、結着樹脂中における環状オレフィン系重合体とその他の樹脂との使用割合は、前者を1～100重量部、好ましくは20～90重量部、更に好ましくは50～90重量部、後者を0～99重量部、好ましくは10～80重量部、更に好ましくは10～50重量部とするのが好ましい。前者を1重量部未満とした場合には、高品位画像を得ることが困難になる。

【0035】また、環状オレフィン系重合体に溶融空気酸化法又はグラフト変性法等により無水マレイン酸、アクリル酸のような酸無水基やカルボキシ基およびそのエステルを導入することにより、他の樹脂との相溶性、顔料の分散性や紙との密着性を向上させることができる。また、水酸基、アミノ基、エポキシ基の様な極性の官能基を既知の方法により導入することによっても、同様の向上が実現できる。更に、上記のような官能基を有する重合体と炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、塩化亜鉛等の金属塩を反応させイオン架橋構造を導入したり、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレートのような架橋剤及び有機過酸化物を反応させ架橋構造を導入することにより、定着性を向上させることができる。

【0036】本発明の静電荷像現像用トナーは、上記結着樹脂に着色剤と電荷調整剤及び離型剤その他の添加剤を加え、従来公知の方法例えば混練り、粉碎、分級等の方法によって得ることができ、更に必要に応じて流動化剤などが添加される。

【0037】この場合、着色剤としては、カーボンブラック、ジアゾイエロー、フタロシアニンブルー、キナクリドン、カーミン6B、モノアゾレッド、ベリレン等、従来公知のものを使用することができる。

【0038】また、電荷調整剤としては、ニグロシン染料、脂肪酸変性ニグロシン染料、含金属ニグロシン染料、含金属脂肪酸変性ニグロシン染料、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯体、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタン染料、アゾクロム錯体等、従来公知のものを使用することができる。

【0039】なお、本発明のトナーには、必要に応じ、加熱ローラー定着におけるオフセット防止性を高めるために、公知の機能付与剤、好ましくは融点が60～170℃のワックスを添加することができる。上記融点のワックスとしては、例えばカルナウバワックス、モンタンワックス、グリセリンモノステアレート、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等が挙げられる。

【0040】更に、本発明のトナーには、コロイダルシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン等の流動化剤や、

ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸バリウム等の脂肪酸金属塩からなる滑剤を添加することもできる。

【0041】本発明のトナーは一成分系現像剤として、また二成分系現像剤のトナーとして使用することができる。更に、本発明のトナーは磁性粉を混入させて一成分系磁性トナーとして使用することや、フルカラー用トナーとして使用することもできる。

【0042】

10 【発明の効果】本発明の静電荷像現像用トナーは、結着樹脂として少なくとも1種の特定の環状オレフィン系重合体を含むことから、定着性、光透過性、耐トナースペント性に優れたものとなり、鮮明な高品質の画像を得ることができ、特にカラートナーに使用したときにその特徴が発揮される。

【0043】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。本発明は、これら実施例によって何ら制限されるものではない。

20 <参考例1>内容積5リットルのステンレス製オートクレープに数平均分子量(Mn)が15, 200、重量平均分子量(Mw)が18, 000でMw/Mnが1.18のポリスチレン240g、シクロヘキサン1000g、水素化触媒(日本化学工業社製、40%ニッケル担時シリカ、アルミナ担体)36gを仕込み、系内を窒素置換する。次いで系内を1000rpmの速度で攪拌しながら、230℃、水素圧45Kg/cm<sup>2</sup>で8時間水素添加反応を行う。水素添加反応終了後、セライトで反応液をろ過し、シクロヘキサンを4000g加えた後、大過剰のメタノールに加え重合体を析出させた。得られた重合体の物性は、Mn:4, 200、Mw:7, 800、Mw/Mn:1.85、水素化率:100%、Tg:138℃、密度:0.95g/cm<sup>3</sup>であった。次いでこのようにして得られた樹脂に流動パラフィン%を練り込み、ガラス転移点を80℃に調整した。

30 【0044】<参考例2>内容積5リットルのステンレス製オートクレープに数平均分子量(Mn)が110, 000、重量平均分子量が130, 000でMw/Mnが1.18のポリスチレン240g、シクロヘキサン1000g、水素化触媒(日本化学工業社製、40%ニッケル担時シリカ、アルミナ担体)36gを仕込み、系内を窒素置換する。次いで系内を1000rpmの速度で攪拌しながら、230℃、水素圧45Kg/cm<sup>2</sup>で8時間水素添加反応を行う。水素添加反応終了後、セライトで反応液をろ過し、シクロヘキサンを4000g加えた後、大過剰のメタノールに加え重合体を析出させる。得られた重合体の物性は、Mn:43, 000、Mw:87, 000、Mw/Mn:1.85、水素化率:100%、Tg:140℃、密度:0.95g/cm<sup>3</sup>である。次いでこのようにして得られた樹脂に流動パラフィ

ンを練り込み、ガラス転移点T<sub>g</sub>を83℃に調整した。

【0045】<評価>調製されたトナーを、市販の電子写真複写機に入れて性能試験を行った。

(1) 定着性

それぞれの処方にて調製したトナーを用いた複写速度と定着温度とを10枚/分、110～140℃の範囲でいずれも10℃刻みで再生紙に複写した試料を、耐磨耗性試験機を利用して消しゴムで10回摩擦した。その試料について、マクベス式反射濃度計によって印字濃度を測定した。摩擦後の印字濃度を摩擦前の濃度に対する比率(%)で表した。各温度での測定値の最低値を用いて下記基準で判定した。

○：最低値が75%以上であった。

△：最低値が65%以上75%未満であった。

×：最低値が65%未満であった。

【0046】(2) 画像鮮明度

再生紙に複写した資料をデータクエスト社製の画像見本によって測定した。複写画像の細線解像力及びグレースケールを判定項目とし、下記基準によって判定した。

細線解像力：

○：細線解像力が301ドット/インチ以上であった。

△：細線解像力が201～300ドット/インチであった。

×：細線解像力が200ドット/インチ以下であった。

グレースケール：

○：各グレースケールのステップ毎で測定した画像見本と複写画像との間の反射濃度比が75%以上であった。

△：上記反射濃度比が65%以上75%未満であった。

×：上記反射濃度比が65%未満であった。

【0047】(3) 光透過性

実施例、比較例の処方にて調製したマゼンタ色トナーを用い、各々膜厚100μmのシート状サンプルを作成した。624nmにおける光線透過率を測定し、下記基準で判定した。

○：光線透過率が11%以上であった。

△：光線透過率が8%以上11%未満であった。

×：光線透過率が8%未満であった。

【0048】(4) 耐トナースペント性

現像剤ボックスの中にトナーとフェライトキャリアを所定量入れ、1週間攪拌・摩擦処理したトナー付着キャリアを5g計り取る。それを石鹼水に入れて、静電気にて表面付着したトナーを除去し、マグネットにてキャリア磁性粉のみを取り出す。その磁性粉をアセトン中に浸漬し、表面吸着のスペントトナーを溶解除去し、浸漬処理前後の重量変化を測定し、下記基準で判定した。

○：重量変化が2%未満であった。

△：重量変化が0.2～0.5%未満であった。

×：重量変化が0.5%以上であった。

【0049】(5) 保存性

トナー凝集率をもって評価した。トナー2gをサンプル管に取り、タッピングセンサーで500回タッピングした後、60℃、20%RH下で2時間放置する。これを48メッシュの篩に入れ、一定の振動で篩ってメッシュ上に残留したトナー量の割合を測定し、トナー凝集率とした。トナー凝集率は、下記基準で判定した。

◎：凝集率が15重量%未満であった。

○：未満凝集率15～45重量%未満であった。

△：凝集率が45～60重量%未満であった。

10 ×：凝集率が60重量%以上であった。

【0050】<実施例1>電荷調整剤5重量%、ポリエチレンワックス(Mw:4600、Mn:1000、Tm:75℃)2.5重量%、疎水性シリカ0.5重量%、マゼンタ顔料5重量%及び結着樹脂として参考例1の樹脂87重量%を混合し、二本ロールにて130℃で熔融混練した後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10μmに調製してトナーを作成した。調製されたトナーを、市販の電子写真複写機に入れて性能試験を行った。その結果を表1にまとめて示す。

【0051】<実施例2>電荷調整剤5重量%、ポリエチレンワックス(Mw:4600、Mn:1000、Tm:75℃)2.5重量%、疎水性シリカ0.5重量%、マゼンタ顔料5重量%及び結着樹脂として参考例1の樹脂57重量%と参考例2の樹脂30重量%を混合し、二本ロールにて130℃で熔融混練した後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10μmに調製してトナーを作成した。調製されたトナーを、市販の電子写真複写機に入れて性能試験を行った。その結果を表1にまとめて示す。

【0052】<実施例3>磁性粉40重量%、電荷調整剤5重量%、ポリエチレンワックス(Mw:4600、Mn:1000、Tm:75℃)2.5重量%、疎水性シリカ0.5重量%、炭酸カルシウム2.0重量%及び結着樹脂とし参考例1の樹脂を50重量%を混合し、二本ロールにて150℃で熔融混練した後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10μmに調製してトナーを作成した。調製されたトナーを、市販の電子写真複写機に入れて性能試験を行った。その結果を表1にまとめて示す。

【0053】<比較例1>結着樹脂としてポリエステル樹脂(花王社製、タフトン<sup>TM</sup>NE2155)を用いる以外はすべて実施例1と同じ方法でトナーを得た。調製されたトナーを、市販の電子写真複写機に入れて性能試験を行った。その結果を表1にまとめて示す。

【0054】<比較例2>結着樹脂としてスチレンアクリル樹脂(日本カーバイド工業製、NC100)を用いる以外はすべて実施例1と同じ方法でトナーを得た。調製されたトナーを、市販の電子写真複写機に入れて性能試験を行った。その結果を表1にまとめて示す。

【0055】＜比較例3＞結着樹脂としてエチレンとノ  
ルボルネンのランダム共重合体（Mw：6000、M  
n：3200、Tg：65℃）を用いる以外はすべて実  
施例1と同じ方法でトナーを得た。調製されたトナー \*

＊を、市販の電子写真複写機に入れて性能試験を行った。  
その結果を表1にまとめて示す。

【0056】

【表1】

	定着性	画像鮮明度		光透過性	耐トナー スベント 性	保存性
		細線解像力	グレース ケール			
実施例1	○	○	○	○	○	◎
実施例2	○	○	○	○	○	◎
実施例3	○	○	○	—	○	◎
比較例1	×	△	△	○	×	○
比較例2	×	×	×	×	×	○
比較例3	○	○	○	○	○	△